

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-317139

(43)Date of publication of application : 31.10.2002

(51)Int.Cl.

C09D 11/10

B41J 2/01

B41M 5/00

C08G 59/24

(21)Application number : 2001-120842

(71)Applicant : RISO KAGAKU CORP

(22)Date of filing : 19.04.2001

(72)Inventor : HAYASHI AKIKO
MATSUMOTO YASUSHI

(54) ACTIVE ENERGY RAY CURING INK

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a cation polymerizable active energy ray curing ink excellent in curing property in a very humid environment.

SOLUTION: This active energy ray curing ink contains an alicyclic epoxy resin and an oxetane compound (A), a cation polymerization initiator (B), and a coloring agent (C).

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-317139

(P2002-317139A)

(43) 公開日 平成14年10月31日 (2002. 10. 31)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード* (参考)
C 0 9 D 11/10		C 0 9 D 11/10	2 C 0 5 6
B 4 1 J 2/01		B 4 1 M 5/00	E 2 H 0 8 6
B 4 1 M 5/00		C 0 8 G 59/24	4 J 0 3 6
C 0 8 G 59/24		B 4 1 J 3/04	1 0 1 Y 4 J 0 3 9

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願2001-120842(P2001-120842)

(22) 出願日 平成13年4月19日 (2001. 4. 19)

(71) 出願人 000250502

理想科学工業株式会社

東京都港区新橋2丁目20番15号

(72) 発明者 林 暁子

東京都港区新橋2丁目20番15号 理想科学
工業株式会社内

(72) 発明者 松本 靖

東京都港区新橋2丁目20番15号 理想科学
工業株式会社内

(74) 代理人 100083806

弁理士 三好 秀和 (外8名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 活性エネルギー線硬化型インキ

(57) 【要約】

【課題】 多湿環境下における硬化性に優れたカチオン重合性の活性エネルギー線硬化型インキを提供すること。

【解決手段】 活性エネルギー線硬化型インキにおいて、(A) 脂環式エポキシ樹脂とオキセタン化合物、(B) カチオン重合開始剤、および (C) 着色剤を含有させるようにする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 脂環式エポキシ樹脂とオキセタン化合物、(B) カチオン重合開始剤、および(C) 着色剤を含有することを特徴とする活性エネルギー線硬化型インキ。

【請求項2】 前記(A)において、脂環式エポキシ樹脂とオキセタン化合物の配合割合が重量比で1:9～9:1である請求項1記載の活性エネルギー線硬化型インキ。

【請求項3】 前記(A)において、23℃における粘度が 5×10^{-2} Pa・s以下の脂環式エポキシ樹脂が含まれる請求項1または2記載の活性エネルギー線硬化型インキ。

【請求項4】 前記脂環式エポキシ樹脂が1-メチル-4-(2-メチルオキシラニル)-7-オキサビシクロ[4.4.0]ヘプタンである請求項3記載の活性エネルギー線硬化型インキ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、カチオン重合性の活性エネルギー線硬化型インキに関する。

【0002】

【従来の技術】ビヒクルとして紫外線等の活性エネルギー線により重合する化合物を用いる活性エネルギー線硬化型インキは、速乾性にすぐれ、熱による乾燥工程が不要であり、また、無溶剤型であるため環境汚染がなく安全性も高いなどの長所を有している。このビヒクルとして用いる重合性化合物としては、硬化速度が速く化合物の種類も豊富なラジカル重合性のものが汎用されてきたが、最近では、カチオン重合性化合物も、ラジカル重合においては必然的である酸素の影響を受けず硬化収縮が小さいなどの特徴を有することから利用されている。カチオン重合性化合物としては、代表的にはオキシラン環を有する各種のエポキシ樹脂が挙げられ、また、オキセタン環を有する化合物(以下、「オキセタン化合物」という)についても報告されている(特開2000-7716号公報)。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、カチオン重合性化合物は、ラジカル重合性のものに比べ、一般に硬化速度が遅く、硬化不足になりやすいという問題点を有しており、特に多湿環境下における硬化性の観点から改善が求められていた。そこで、本発明は、多湿環境下における硬化性をはじめとする各種硬化特性に優れたカチオン重合性の活性エネルギー線硬化型インキを提供することを目的とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するため、本発明に係る活性エネルギー線硬化型インキは、(A) 脂環式エポキシ樹脂とオキセタン化合物、(B)

カチオン重合開始剤、および(C) 着色剤を含有することを特徴とするものである。このように構成することにより、多湿環境下における硬化性ならびに硬化速度を改善することができ、さらに、硬化塗膜の屈曲性にも優れたインキを提供することができる。

【0005】

【発明の実施の形態】本発明に係る活性エネルギー線硬化型インキ(以下、単に「インキ」と記す)は、少なくとも、(A) ビヒクルとしての脂環式エポキシ樹脂とオキセタン化合物、(B) カチオン重合開始剤、(C) 着色剤、を含むものである。本発明においては、成分

(A) として脂環式エポキシ樹脂とオキセタン化合物とを併用しているため、インキの硬化性、硬化速度、硬化膜の屈曲性といった硬化特性に優れており、また、吐出性能にも優れているので、インクジェットプリンタ用のインキとして好ましく用いることができる。ビヒクルとして脂環式エポキシ樹脂を用いることにより、脂環式以外のエポキシ樹脂を使用する場合に比べ硬化速度を高めることができ、また、吐出適性を確保することができる。しかし、ビヒクルとして脂環式エポキシ樹脂を単独で用いた場合は、インキ硬化膜の屈曲性が悪くなり、一方、ビヒクルとしてオキセタン化合物を単独で用いた場合は、特に多湿環境下における硬化速度、硬化性が低下するため、それぞれ好ましくない。

【0006】成分(A)の脂環式エポキシ樹脂は、不飽和基を2個以上有する環状脂肪族不飽和化合物に過酢酸を作用させて得られる、オキシラン環を有するオキサイド類であって、シクロヘキセン環の二重結合をエポキシ化したタイプのエポキシ樹脂が代表的であり、また、1分子中にエポキシ基を2個以上有するものであることが好ましい。具体的には、たとえば、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル; 3',4'-エポキシシクロヘキササンカルボキシレート(UCC社製商品名UVR6110およびUVR6105、ダイセル化学(株)製商品名CELLOXIDE2021等)、ビス(3,4-エポキシシクロヘキシルメチル)アジベート(UCC社製商品名UVR6128等)、ε-カプロラクトン変性3,4-エポキシシクロヘキシルメチル; 3',4'-エポキシシクロヘキササンカルボキシレート(ダイセル化学(株)製商品名CELLOXIDE2081等)、1-メチル-4-(2-メチルオキシラニル)-7-オキサビシクロ[4.4.0]ヘプタン(ダイセル化学(株)製商品名CELLOXIDE3000等)を好ましく用いることができる。これらは単独で、あるいは2種以上を組み合わせ用いることができる。

【0007】なかでも、23℃における粘度が 5×10^{-2} Pa・s以下の脂環式エポキシ樹脂を用いることが好ましい。それにより、インキ中の脂環式エポキシ樹脂の配合割合を高くしても、具体的には、脂環式エポキシ樹脂の配合割合が高いほど硬化膜の硬度が上昇するとこ

ろ、必要とされる膜硬度に応じて90重量%程度を配合しても、インキの粘度を低粘度に抑えることができる。したがって、吐出性能を確保できるという観点から、このような特性の脂環式エポキシ樹脂を含むインキはインクジェット用インキとしての利用に適している。ここで、本願における粘度は、E型粘度計（東機産業（株）製）を用い、温度23℃、せん断速度10rpm一定で測定される値である。

【0008】このような低粘度の脂環式エポキシ樹脂としては、たとえば、1-メチル-4-(2-メチルオキシシラニル)-7-オキサビシクロ[4.1.0]ヘプタン、ビニルシクロヘキセンモノエポキサイド（ダイセル化学（株）製商品名CELLOXIDE2000等）を好ましく用いることができる。脂環式エポキシ樹脂ではAmes試験結果が陽性のものが多いなか、この化合物は陰性であるため、インキ取扱者等にとって安全性の高いインキを提供できる点でも好ましい。

【0009】成分（A）のオキセタン化合物は、分子内に1以上のオキセタン環を有する化合物である。具体的には、3-エチル-3-ヒドロキシメチルオキセタン（東亜合成（株）製商品名OXT101等）、1,4-ビス[(3-エチル-3-オキセタニル)メチルシメチル]ベンゼン（同OXT121等）、3-エチル-3-(フェノキシメチル)オキセタン（同OXT211等）、ジ(1-エチル-3-オキセタニル)メチルエーテル（同OXT221等）、3-エチル-3-(2-エチルヘキシロキシメチル)オキセタン（同OXT212等）等を好ましく用いることができ、特に、3-エチル-3-ヒドロキシメチルオキセタン、3-エチル-3-(フェノキシメチル)オキセタン、ジ(1-エチル-3-オキセタニル)メチルエーテルを好ましく用いることができる。これらは単独で、あるいは2種以上を組み合わせ用いることができる。

【0010】本発明者らの検討の結果、オキセタン化合物を単独で用いた場合は、硬化反応において湿度の影響を受けやすく、インキ使用時の室内の湿度が高いと硬化速度が遅くなるが、脂環式エポキシ樹脂と組み合わせることにより、多湿環境下でも優れた硬化性を有するインキが得られること、一方で、脂環式エポキシ樹脂を単独で用いた場合は、インキ硬化膜の屈曲性が低下し、印字に割れや剥がれが発生する恐れがあるが、オキセタン化合物と組み合わせることにより屈曲性にも優れたインキとなることが判明した。そこで、成分（A）中の脂環式エポキシ樹脂とオキセタン化合物の配合割合については、重量比で10~90（脂環式エポキシ樹脂）：90~10（オキセタン化合物）であることが好ましい。すなわち、脂環式エポキシ樹脂の配合量は、両者の合計を100重量部とした場合、多湿環境下（たとえば相対湿度90%）での硬化性を確保する観点から10重量部以上であることが好ましく、より好ましくは15重量部以

上であり、一層好ましくは25重量部以上であり、また、インキ硬化膜の屈曲性を確保する観点からオキセタン化合物の配合量は10重量部以上であることが好ましく、より好ましくは15重量部以上であり、一層好ましくは25重量部以上である。

【0011】なお、本発明のインキには、本発明の効果を阻害しない範囲内で、上記（A）の2成分の他に、その他のカチオン重合性化合物として、脂環式以外のエポキシ樹脂（ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂等のビスフェノール型エポキシ樹脂；フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂等のノボラック型エポキシ樹脂；ナフタレン型エポキシ樹脂等の芳香族エポキシ樹脂など）、ポリオールジグリシジルエーテル類、ビニルエーテル類、環状ラクロン類、環状カルボナート類、スピロオルトエステル類、スピロオルトカルボナート類等を用いることもできる。さらに、本発明の効果を阻害しない範囲内で、カチオン重合性以外の反応性官能基、たとえば、ラジカル重合性官能基等を含む化合物が含まれていてもよい。

【0012】成分（B）のカチオン重合開始剤としては、通常用いられているもの、たとえば各種のスルホニウム塩、ヨードニウム塩、アンモニウム塩、ホスホニウム塩等を用いることができる。これらは単独で用いられるほか、2種以上を組み合わせ用いてもよい。その配合量は、インキ全重量に対し、1~10重量%程度、好ましくは2~4重量%程度であることが好ましい。

【0013】着色剤としては、顔料および/または染料を用いることができ、2種以上を併用することもできる。顔料としては、アゾ系、フタロシアニン系、染料系、縮合多環系、ニトロ系、ニトロソ系等の有機顔料（ブリリアントカーミン6B、レーキレッドC、ウォッチングレッド、ジスアゾイエロー、ハンザイエロー、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、アルカリブルー、アニリンブラック等）のほか、コバルト、鉄、クロム、銅、亜鉛、鉛、チタン、バナジウム、マンガ、ニッケル等の金属類、金属酸化物および硫化物、ならびに、黄土、群青、紺青等の無機顔料、ファーンズカーボンブラック、ランプブラック、アセチレンブラック、チャンネルブラック等のカーボンブラック類を好ましく用いることができる。染料としては、たとえば、アゾ系、アントラキノン系、アジン系等の油溶性染料を用いることができる。顔料、染料のいずれを着色剤として用いてもよいが、顔料を用いた場合は、耐光性にも優れたインキとすることができる。着色剤の含有量は、インキ全重量に対して10重量%以下であることが好ましく、2~7重量%であることがより好ましい。

【0014】好ましい実施形態において、本発明のインキにはさらに、酸化防止剤、抗菌・防かび剤、顔料の分散剤、重合禁止剤、界面活性剤、pH調整剤等の公知の

成分を適宜含ませることができる。以上のような各成分から構成される本発明のインキは、ビーズミル、ディスパーミキサー、ホモミキサー、コロイドミル、ボールミル、アトライター、サンドミル等の公知の分散機を用いて製造することができる。

【0015】硬化のための活性エネルギー線としては、カチオン重合開始剤を分解させてプロトンまたはカルボニウムイオン（カルボカチオン）を発生させるエネルギーを有するものであればよく、紫外線、X線、γ線等の電磁波が挙げられる。なかでも、カチオン重合開始剤の波長吸収性、使用する樹脂や照射装置の汎用性等の観点から、紫外線硬化型のインキとすることが好ましく、その場合は、光源として、高圧水銀ランプ、メタルハライドランプ、キセノンランプ等を好ましく用いることができる。また、インクジェットプリンタを用いる場合は、ウシオ電機製オブティカルモデュレックス等の光ファイバー型光源を用いて、ファイバーをインクジェットヘッドの横に設置し、ヘッドの動きに連動可能にすれば、印字直後に紫外線を照射することができる。

【0016】

【実施例】以下に、実施例により本発明をさらに詳しく説明するが、本発明の技術思想を逸脱しない限り、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0017】（1）インキの調製

【実施例1～6、比較例1、2】表1に示す各成分をビーズミルで分散させ、フィルターで濾過して各実施例、比較例のインキを調製した。表中の各化合物は、以下のとおりである。

OXT221、OXT211：東亜合成株式会社製のオキセタン化合物

UVR6110、UVR6105：UCC社製脂環式エポキシ樹脂（23℃における粘度：順に $3.5 \times 10^{-1} \sim 4.5 \times 10^{-1} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 、 $2.2 \times 10^{-1} \sim 2.5 \times 10^{-1} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ ）

CEL3000：ダイセル化学株式会社製脂環式エポキ*

【表1】

*シ樹脂（23℃における粘度： $1.71 \times 10^{-2} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ ）

UVI6990：UCC社製カチオン重合開始剤

Solsperse：アビシア株式会社製分散剤

MA-11：三菱化学株式会社製顔料

【0018】（2）インキの硬化

得られた各インキを、Xaarヘッドから吐出させ、吐出後、ベルト速度10m/minで送りながら高圧水銀ランプ（500W、アーク長6cm）で照射してインキを硬化させた。なお、以下に示す評価項目に従い、必要に応じて相対湿度50%と90%の2種類の環境下で硬化を行うようにした。

【0019】（3）硬化特性および吐出性能

以下のようにして、各特性を評価した。

【硬化性】相対湿度50%と90%の2環境下で硬化を行い、それぞれの硬化性を、手指により、その硬化膜の柔らかさから以下のように判断した。○：未硬化部分はない／△：未硬化部分があるが硬化した／×：全く硬化しなかった

20 【硬化速度】相対湿度50%の環境下で硬化を行い、硬化にかかる時間を測定した。○：照射時間5秒以内に硬化した／×：照射時間5秒以上経過してから硬化した

【屈曲性】ポリエチレンテレフタレートフィルムに乾燥膜厚が10μmとなるようにインキを塗布して上記と同様に硬化させ、フィルムを折り曲げた際の塗膜の外観を観察した。○：塗膜に割れ・剥がれの発生なし／△：塗膜に割れ・剥がれの発生が認められるが実用上問題のない程度／×：塗膜に実用上支障を来す程度の割れ・剥がれの発生あり

30 【吐出性能】Xaarヘッドから吐出されたときの画像の状態を観察した。○：吐出可能であり、画像に乱れはない／△：吐出にムラがあり、画像に乱れがある／×：吐出不可以上、得られた結果を表1に併せて示す。

【0020】

【表1】

配合／重量部		実 施 例						比 較 例	
		1	2	3	4	5	6	1	2
オキセタン化合物	OXT221			70.5	47.0	47.0	9.4		
	OXT211	84.6	79.9					94.0	
脂環式エポキシ樹脂	UVR6110			23.5	47.0				
	UVR6105	9.4	14.1						94.0
	CEL3000					47.0	84.6		
重合開始剤	UVI6990	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
	Solsperse	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
分散剤									
	MA-11	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
合 計		100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
硬化性：相対湿度90%		△	○	○	○	○	○	×	○
硬化性：相対湿度50%		○	○	○	○	○	○	○	○
硬化速度：相対湿度50%		○	○	○	○	○	○	×	○
屈曲性		○	○	○	○	○	△	○	×
吐出性能		○	○	○	△	○	○	○	×

【0021】ビヒクルとして脂環式エポキシ樹脂とオキセタン化合物の双方を用いた実施例のインキでは、硬化性、硬化速度および屈曲性に優れていた。また、23℃における粘度が 5×10^{-2} Pa・s以下の脂環式エポキシ樹脂を用いた実施例5のインキでは、脂環式エポキシ樹脂の配合割合を高く設定してもインキジェットプリンタにおける吐出性能を十分に確保できることが判明した。一方、オキセタン化合物のみを配合した比較例1のインキでは、多湿環境下での硬化性に劣り、また硬化速度も不足していた。23℃における粘度が 5×10^{-2} Pa・sを超える脂環式エポキシ樹脂のみを用いた比較*

*例2のインキでは、硬化性は得られたが屈曲性および吐出性能が不十分で、インクジェットプリンタ用のインキとしては適さないことが判明した。

【0022】

【発明の効果】本発明の活性エネルギー線硬化型インキは、ビヒクルとして脂環式エポキシ樹脂とオキセタン化合物の双方を用いたカチオン重合性の組成になっているので、たとえば相対湿度が90%といった多湿環境下における硬化性、ならびに、硬化速度と屈曲性に優れ、さらに吐出性能にも優れているので、インクジェットプリンタ用インキ等として好ましく用いることができる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 2C056 EA13 FC01 FD20 HA44
 2H086 BA55 BA59 BA62
 4J036 AD08 AF05 AF06 AF24 AK06
 FA10 FB12 GA02 GA03 GA23
 GA24 HA01 JA15
 4J039 AE05 BC31 BE01 BE02 BE26
 EA04 EA38 EA43